

(6)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-160046

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl. G02F 1/1337  
G02F 1/1337  
C08G 69/26  
C08G 73/10

(21)Application number : 07-318885

(71)Applicant : HITACHI LTD  
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.1995

(72)Inventor : YOKOKURA HISAO  
NAKADA TADAO  
FUNAHATA KAZUYUKI  
ARAYA SUKEKAZU  
KONDO KATSUMI

## (54) COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the occurrence of an afterimage unevenness and brightness unevenness while enlarging the pretilt angle of a liquid crystal cell by using a polymer of a specified diamine compd. and tetracarboxylic acid and its deriv. as an org. oriented film.

**SOLUTION:** This composition contains the polymer of an ortho type diamine consisting of a binding group hardly containing a polar group between an aromatic ring and the aromatic ring, the tetracarboxylic acid and its deriv. The ortho type diamine is an aromatic diamine containing a linear binding group preferably. Then the org. oriented film is obtained by dehydrocyclization after applying each precursor, for example poly (amic acid) and poly (amic acid)- imide, etc., on the substrate. In the liquid crystal alignment layer using such a composition, high pretilt angle, charging residual DC and discharge time, the frequency dependence of threshold voltage and the characteristic of voltage retention are improved compatibly. In this way, a liquid crystal display device especially low in generation of the brightness unevenness and the afterimage unevenness of a picture residual and high in display quality is obtained.

	γ値 (deg)	充電残DC (mV)	閾値電圧の周波数依存性	電圧保持率 (%)
実施例1	3.5	30mV / 30分	0.9980	88
実施例2	4.0	80mV / 30分	0.9958	88
実施例3	5.1	80mV / 60分	0.9912	88
実施例4	4.3	100mV / 60分	0.9890	88
実施例5	5.3	200mV / 40分	0.9844	84
実施例6	4.3	200mV / 30分	0.9810	88
実施例7	4.4	80mV / 30分	0.9824	84
比較例1	4.3	200mV / 30分	0.9720	88
比較例2	4.3	150mV / 30分	0.9850	88

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 9 - 1 6 0 0 4 6

(43)公開日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 6 月 2 0 日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G02F 1/1337	520		G02F 1/1337	520
	525			525
C08G 69/26	NSG		C08G 69/26	NSG
73/10	NTF		73/10	NTF

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平 7 - 3 1 8 8 8 5  
(22)出願日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 1 2 月 7 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 5 1 0 8  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地  
(71)出願人 0 0 0 0 0 4 4 5 5  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号  
(72)発明者 横倉 久男  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 中田 忠夫  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(74)代理人 弁理士 高崎 芳紘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶配向膜用組成物

(57)【要約】

【課題】 表示むらを低減することができる液晶配向膜用組成物を提供すること。

【解決手段】 液晶表示素子用の液晶配向膜用組成物として芳香環と芳香環の間に極性基を含まない結合基から成るオルト型のジアミンとテトラカルボン酸またはその誘導体の重合物を使用する。

【効果】 充電残留 D C と放電時間、閾値電圧の周波数依存性および電圧保持率の特性が両立して向上し、表示むらの発生が少ない高表示品質の液晶表示素子が達成され、最終的には製品の歩留まりを大きく向上することができる。

	傾斜角 (deg)	充電残留 D C (mV) 放電時間(分)	閾値電圧の 周波数特性	電圧保持率 (%)
実施の 形態 1	4.5	50mV 3分	0.9920	92
実施の 形態 2	4.2	80mV 3分	0.9958	96
実施の 形態 3	5.1	80mV 5分	0.9942	93
実施の 形態 4	4.3	100mV 5分	0.9890	88
実施の 形態 5	5.0	70mV 4分	0.9944	84
実施の 形態 6	4.8	50mV 3分	0.9910	90
実施の 形態 7	4.4	80mV 3分	0.9924	84
比較例 1	4.0	200mV 25分	0.9720	80
比較例 2	4.6	150mV 30分	0.9650	65

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香環と芳香環の間に極性基を含まない結合基から成るオルト型のジアミンとテトラカルボン酸およびその誘導体の重合物を含有することを特徴とする液晶配向膜用組成物。

【請求項 2】 上記オルト型のジアミンが直鎖状の結合基を含有する芳香族ジアミンであることを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 3】 上記オルト型のジアミンがベンゼン環にアルキル側鎖を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

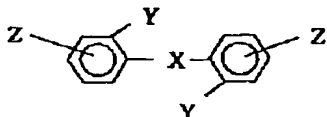
【請求項 4】 上記オルト型のジアミンがハロゲン基を含まない他のジアミンを含有することを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 5】 上記オルト型のジアミンがハロゲン基を含まない他の長鎖炭化水素ジアミンを含有することを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 6】 上記オルト型のジアミンを少なくとも 5 モル % 以上含有することを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 7】 上記オルト型のジアミンが一般式

【化 1】



(式中、Y は  $-NH_2$  を示し、X は  $-(CH_2)_n-$  ( $n = 1 \sim 8$ )、Z は水素もしくはアルキル基を示す。) で表わされる化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 8】 上記オルト型のジアミンの重合物が非架橋型であることを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 9】 上記オルト型のジアミンの重合物がポリアミック酸であることを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

【請求項 10】 上記オルト型のジアミンの重合物がポリアミック酸-イミド、ポリアミック酸-シロキサン、ポリイミド、ポリイミド-シロキサン、ポリアミド-イミド、ポリアミドの中から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 1 記載の液晶配向膜用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オルト型のジアミン化合物とテトラカルボン酸およびその誘導体より成る重合物の液晶配向膜用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ネマチック液晶を、互いに対向する一方の面上にポリイミドからなる有機配向膜が設けられてい

る 2 枚の基板の間にサンドイッチ状に挟さみ、液晶分子の長軸を基板間で 180 度以上捻じるスーパーツイスト液晶表示素子、アクティブ・マトリックス型電極基板上で液晶を駆動するアクティブ・マトリックス液晶表示素子、等が開発されている。スーパーツイスト液晶表示素子およびアクティブ・マトリックス液晶表示素子をポリイミドの有機配向膜を用いて作製すると、プレチルト角が小さいために発生するスキヤットリング (光散乱) ドメインおよびエッジ・ドメイン等の問題があった。そこで、プレチルト角が大きい種々のポリイミド配向膜が提案されている (特開昭 64-25127 号公報、特開昭 62-262829 号公報、特開昭 63-262620 号公報、特開平 2-210328、特開平 2-250033 号公報、特開平 4-294327 号公報、特開平 4-281427 号公報、特開平 4-291234 号公報、特開平 5-43687 号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、スーパーツイスト液晶表示素子およびアクティブ・マトリックス液晶表示素子においては、表示品質向上や低コスト化等が要求されているため、表示むらの発生しない液晶素子を歩留まり良く作製することが必要になっている。図 1 はスーパーツイスト液晶表示素子の模式的断面図を示す。ガラス基板 7 の一方の面上にアルカリ防止膜 8 を設け、その上に透明電極 1 を所定のパターンに形成し、上記透明電極 1 を覆うように配向膜 9 を設け、他方の面上に位相差板 6 および偏光板 5 を形成する。他の 1 枚のガラス基板 7 の一方の面上に設けられたアルカリ防止膜 8 上には、上記透明電極 1 に対向する位置にカラーフィルタ 11 を形成し、その上に保護膜 10、透明電極 1、配向膜 9 を相ついで設け、他方の面上に位相差板 6 および偏光板 5 を形成する。上記 2 枚のガラス基板 7 はそれらの上に設けられた透明電極 1 が互いに対向するように配置され、液晶 2 がスペーサ 4 とともにそれらの間に注入され、シール剤 3 で封止される。他方、図 2 はアクティブ・マトリックス液晶表示素子の模式的断面図を示す。ガラス基板 7 の一方の面上に透明電極 1 およびアクティブ・マトリックス素子 12 を所定のパターンに形成し、上記透明電極 1 を覆うように配向膜 9 を設け、他方の面上に偏光板 5 を形成する。他の 1 枚のガラス基板 7 の一方の面上には、上記透明電極 1 に対向する位置にカラーフィルタ 11 を形成し、その上に保護膜 10、透明電極 1、配向膜 9 を相ついで設け、他方の面上に偏光板 5 を形成する。上記 2 枚のガラス基板 7 は、前記と同様に、それらの上に設けられた透明電極 1 が互いに対向するように配置され、液晶 2 がスペーサ 4 とともにそれらの間に注入され、シール剤 3 で封止される。

【0004】 従来のポリイミド配向膜では、液晶セルのプレチルト角が大きくなり、スキヤットリング・ドメインやエッジ・ドメインの発生は低減されるが、画像残り

の残像むらや輝度むらが発生する問題がある。そのため、これまでの配向膜を改良して表示むらを低減し、歩留まりを向上させる大きな課題がある。本発明の目的は、液晶セルのプレチルト角を大きくしながら、かつ残像むらおよび輝度むらが発生しにくい液晶配向膜用組成物を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討した結果、従来のバラ型、メタ型のジアミン化合物を用いた重合物の有機配向膜とは異なり、芳香環と芳香環の間に極性基を含まない結合基から成るオルト型のジアミン化合物とテトラカルボン酸およびその誘導体の重合物の有機配向膜とすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 0 6 】本発明者らは、大きな課題となっている残像むらや輝度むらの表示むらの主な要因が未だ明らかになっていないため、種々のジアミン化合物を用いて重合物を合成し、化学構造と表示むらおよび液晶セル特性の関係を検討した。その結果、残像むらや輝度むらの表示むらは液晶セル特性の充電残留 DC と放電時間、閾値電圧の周波数特性および電圧保持率に關与し、液晶セルの上記特性が向上すれば改良されるという知見を得た。特に、芳香環と芳香環の間に極性基を含まない結合基から成るオルト型のジアミン化合物を用いた重合物の有機配向膜を用いれば、充電残留 DC と放電時間、閾値電圧の周波数特性および電圧保持率が向上し、残像むらや輝度むらの表示むらが発生しにくい液晶表示素子が得られることが分かった。

【 0 0 0 7 】この理由ははっきりしないが、従来のバラ型構造で表わされる重合物に比べ、オルト型のコンフォメーションを有する重合物の方が帯電性が低く、イオン性不純物の配向膜への吸着度合いも拘束され、輝度むらに關与する閾値電圧の周波数特性の電圧変動と透過率変動も小さくて、電圧保持率も高いため、電界印加駆動時に表示むらが発生しにくくなったものと推定される。さらに、プレチルト角に關しても、オルト型のコンフォメーションにより歪みがより大きくなって、液晶分子の大きなプレチルト角が得られたものと推定される。

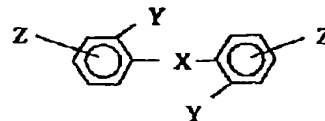
【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】本発明の有機配向膜は、各々の前駆体例えばポリアミク酸、ポリアミク酸-イミド、ポリアミク酸-シロキサン、ポリイミド、ポリイミド-シロキサン、ポリアミド-イミドを基板上に塗布後、脱水閉環して得られる。また、オルト型のジアミン化合物にハロゲン基を含まないジアミン化合物を共重合もしくは重合同志を混合しても有機配向膜として使用可能である。

【 0 0 0 9 】本発明に用いられる芳香環と芳香環の間に極性基を含まない結合基から成るオルト型のジアミン化

合物としては、一般式としては次式がある。

【化 2】



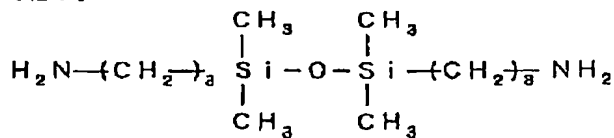
本発明に用いられる芳香環と芳香環の間に極性基を含まない結合基から成るオルト型のジアミン化合物としては、例えば、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノジフェニルエタン、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、2,2'-ジアミノジフェニルブタン、2,2'-ジアミノジフェニルペンタン、2,2'-ジアミノジフェニルヘキサン、2,2'-ジアミノジフェニルヘプタン、2,2'-ジアミノジフェニルオクタン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルブタン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルペンタン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルヘキサン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルヘプタン、3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルオクタン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルブタン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルペンタン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルヘキサン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルヘプタン、3,3'-ジブチル-2,2'-ジアミノジフェニルオクタン、3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ジアミノジフェニルエタン、3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ジアミノジフェニルブタン、等が挙げられ、これらを単独でまたは組み合わせで使用することができる。

【 0 0 1 0 】また、上記ジアミン化合物と共重合されることができる、ハロゲン基を含まないジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノターフェニル、1,1-メタキシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、2-ドデシルオキシ-1,4-ジアミノベ

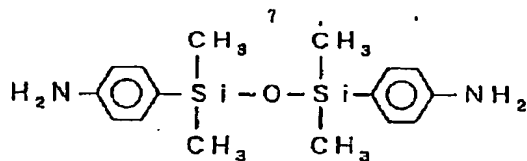
ンゼン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジブチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジブトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4-ジアミノ-1-ドデシルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-オクチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-オクチルオキシベンゼン、2,4-ジアミノラウリルフェニルエーテル、2,4-ジアミノステアリルフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカ  
 10 カン、1,12-ジアミノドデカン、イソフタル酸ジヒドラジド、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕オクタン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ペンタデカン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェ  
 ニル〕メタン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、2,2-ビス  
 20 〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ビフェニル、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕シクロヘキサン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メチルシクロヘキサン、ビス〔4-(4-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕プロ  
 パン、ビス〔4-(4-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕オクタン、ビス〔4-(4-アミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕シクロヘキサン、ビス〔4-(4-ア  
 ミノベンゾイルオキシ)安息香酸〕メチルシクロヘキサン、ビス〔4-(4-アミノメチルベンゾイルオキシ)安息香酸〕プロパン、ビス〔4-アミノベンゾイルオキシ〕プロ  
 30 パン、ビス〔4-アミノベンゾイルオキシ〕メタン、ビス〔4-アミノベンゾイルオキシ〕オクタン、ビス〔4-アミノベンゾイルオキシ〕オクタデカン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、  
 ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-ア  
 ミノフェノキシ)-3,4,5-トリメチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5,6-トリメチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-ア  
 40 ミノフェノキシ)-5-エチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジエチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-n-プロピルフェニル〕メタン、  
 ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-イソプロピルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3-メチル-5-イソプロピルフェニル〕メタン、ビス〔2-  
 (4-アミノフェノキシ)-5-メチル-3-イソプロピルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-n-ブチルフェニル〕メタン、ビス〔2-

(4-アミノフェノキシ)-5-イソブチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3-メチル-5-t-ブチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-ア  
 (4-アミノフェノキシ)-5-メチル-3-t-ブチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3-メチル-5-オクチルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-ア  
 ミノフェノキシ)-3-メチル-5-ノニルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-シクロヘキシルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-ア  
 10 ミノフェノキシ)-3-メチル-5-シクロヘキシルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチル-3-シクロヘキシルフェニル〕メタン、  
 ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-フェニルフェニル〕メタン、ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3-メチル-5-フェニルフェニル〕メタン、  
 1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル〕エタン、1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル〕エタン、  
 1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル〕プロパン、2,2-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕オクタン、  
 1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル〕プロパン、2,2-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕デカン、  
 2,2-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ドデカン、  
 2,2-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル〕プロパン、1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェ  
 30 ニル〕ブタン、2,2-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル〕ブタン、1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェ  
 ニル〕-3-メチルプロパン、1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル〕シクロペンタン、1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-  
 3,5-ジメチルフェニル〕シクロヘキサン、1,1-ビス〔2-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル〕-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のジ  
 アミン、さらに

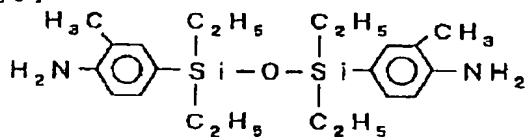
【化3】



【化4】



【化 5】



のジアミノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらは単独または組み合わせて使用することができる。

【0011】一方、テトラカルボン酸成分としては、例えばピロメリット酸二無水物、メチルピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルプロパンテトラカルボン酸二無水物、2,2-[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパンテトラカルボン酸二無水物、2,2-[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]プロパンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]トリデカンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸クロライド、イソフタル酸、イソフタル酸クロライド、アジピン酸、アジピン酸クロライド、ステアリン酸クロライド、等が挙げられ、これらを単独または組み合わせて使用することができる。

【0012】さらに、液晶配向膜用組成物はN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、スルフォラン、ブチラクトン、クレゾール、フェノール、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルセルソルブ、ブチルセルソルブアセテート、アセトフェノン、等の溶媒中で、-20~200℃で調合することができる。

【0013】また、液晶配向膜用組成物は、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、δ-アミノプロピルメチ

ルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、等のアミノ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート、ジルコニウムキレート、等ワニス中で混合するもしくは反応させることもできる。上記配向膜の形成は、一般的なスピンコート、印刷、刷毛塗り、スプレー法、等によって行なうことができる。

【0014】用いる液晶材料としては、例えば4-置換フェニル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換シクロヘキシル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換フェニル-4'-置換ジシクロヘキサン、4-置換ジシクロヘキシル-4'-置換ジフェニル、4-置換-4'-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル-4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジン、4-置換安息香酸-4'-フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸-4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸-4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸-4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換-4'-置換ビフェニル、等を挙げることができ、これらの化合物の中でも、少なくとも分子の一方の末端にアルキル基、アルコキシ基、アルコキシメチレン基、シアノ基、フッ素基、ジフッ素基、トリフッ素基を有する多成分系の混合液晶組成物が用いられる。

【0015】上記組成物を用いた配向膜を持った液晶表示素子を形成し、種々の液晶セル特性を測定し、比較例と比較した。以下、本発明を実施の形態によって具体的に説明する。

【0016】

【実施の形態1】3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン0.1モル%をN-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ピロメリット酸二無水物0.05モル%およびシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物0.05モル%を加え、5℃で7時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスをジメチルアセトアミドとブチルセルソルブの溶剤を用いて5重量%濃度に希釈後、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを固形分で4重量%添加して液晶配向膜用組成物の調合を行なった。その後、ITO(indium-tin-oxide)透明電極付きガラス基板上にスピンナー塗布後、150℃で仮焼成、220℃で1時間加熱硬化を行ない、約60nmのポリイミド膜を形成した。さらに、0.3mmの切込み、700rpmの回転数、1000mm/minの送り速度の条件でラビングを行ない、エポキシ系のシール剤を印刷後、ZLI-4792(メルク社製商品名)液晶を封入して液晶セルを作製し、エージング処理

後、クリスタルローテーション法でプレチルト角を測定したところ4.5°であった。

【0017】さらに、上記の条件で作製した液晶ユニット素子14を偏光板5で挟み、恒温槽13の中に設置し、図3に示す装置を用いて振幅6V、オフセット1Vで、周波数30Hzの矩形波を30分印加時の充電残留DCおよびフリッカの放電時間を評価した。図中、15はバックライトであり、16はパルス・ジェネレータ、17は直流電源、18はフォトダイオード、19はオシロスコープを示す。充電残留DCは50mV、フリッカの放電時間は3minであった。閾値電圧の周波数特性は、図4に示すように、1kHzにおける閾値電圧に対する30Hzにおける閾値電圧の比で評価し、0.9920であった。電圧保持率は、図5に示す装置を用いてソース信号が振幅6V、オフセット0Vで165msの矩形波、ゲート信号のパルス幅35μsの条件で、ソース信号の実効値に対するドレインからの出力信号の実効値の比で評価し、92%であった。以上の結果を図6に纏めた。図5中、20はバッファアンプを示す。

【0018】つぎに、上記配向膜ワニスをカラーフィルター付きの透明電極基板上に印刷塗布後、上記と同様にして約60nmのポリイミド膜を形成した。さらに、上記基板に挟持する液晶分子のツイスト角を250度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷後、4-置換フェニル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキシル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換フェニル-4'-置換ジシクロヘキサン、4-置換ジシクロヘキシル-4'-置換ジフェニルの一方の末端にアルキル基、シアノ基、フッ素基またはジフッ素基を有する液晶成分に、さらにカイラル剤S811（メルク社製商品名）を0.5重量%添加した液晶組成物を封入してスーパーツイスト液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して、画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0019】

【実施の形態2】2,2'-ジアミノジフェニルエタン0.08モル%および

【化2】に示すジアミノシロキサン0.02モル%をN-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ピロメリット酸二無水物0.05モル%およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物0.05モル%を加え、10℃で8時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスをを用いて実施の形態1と同様にして液晶配向膜用組成物の調合を行なった後、ITO透明電極付きガラス基板上にスピナー塗布後、150℃で仮焼成、200℃で1時間加熱硬化を行ない、約50nmのポリイミドシロキサン膜を形成した。ついで、実施の形態1と同じ条件でプレ

チルト角を測定し、さらに上記の条件で作製した液晶セルの充電残留DCと放電時間、閾値電圧の周波数特性および電圧保持率も測定した。それらの結果を図6に示す。

【0020】つぎに、上記の配向膜ワニスをカラーフィルター付きのアクティブ・マトリックス用の基板上に上記と同様にして約50nmのポリイミドシロキサン膜を形成した。さらに、上記基板に挟持する液晶分子のツイスト角を90度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷を行なってギャップ6.5μmの素子にフッ素系、ジフッ素系またはトリフッ素系の混合液晶組成物を封入してアクティブ・マトリックス液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して、画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0021】

【実施の形態3】2,2'-ジアミノジフェニルプロパン0.09モル%および2,4-ジアミノステアリルフェニルエーテル0.01モル%をN-メチル-2-ピロリドンに溶解後、イソフタル酸クロライド0.1モル%を加え、5℃で7時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。反応ワニスをアルコールと純水の混合液に加え、沈殿物を濾過、乾燥してジメチルアセトアミドとブチルセルソルブの溶剤を用いて5重量%濃度に希釈後、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを固形分で4重量%添加して、液晶配向膜用組成物の調合を行なった。その後、ITO透明電極付きガラス基板上にスピナー塗布し、150℃で仮焼成、180℃で1時間加熱硬化を行ない、約65nmのポリアミド膜を形成した。さらに、実施の形態1と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図6に示す。

【0022】つぎに、上記の配向膜ワニスをカラーフィルター付きの透明電極基板上に印刷塗布後、150℃で仮焼成、200℃で1時間加熱硬化を行ない、約65nmのポリアミド膜を形成した。さらに、上記基板に挟持する液晶分子のツイスト角を220度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷を行なってギャップ6μmの素子に実施の形態1の混合液晶組成物を封入してスーパーツイスト液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0023】

【実施の形態4】3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン0.08モル%およびイソフタル酸ジヒドラジド0.02モル%をN-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ブタンテトラカルボン酸二無水物0.05モル%およびシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物0.05モル%を加え、5℃で7時間反応さ

せ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスをを用いて実施の形態 1 と同様にして約 60 nm のポリアミドイミド膜を形成した。さらに、実施の形態 1 と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図 6 に示す。

【0024】つぎに、上記の配向膜ワニスをを用いてカラーフィルター付きの透明電極基板上に実施の形態 1 と同様にして約 65 nm のポリアミドイミド膜を形成した。さらに、基板に挟持する液晶分子のツイスト角を 90 度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷を行なってギャップ 6.0 μm の素子にフッ素系、ジフッ素系またはトリフッ素系の混合液晶組成物を封入してアクティブ・マトリックス液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0025】

【実施の形態 5】 2,2'-ジアミノジフェニルエタン 0.05 モル% および 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.04 モル% および 2,4-ジアミノラウリルフェニルエーテル 0.01 モル% を N-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ピロメリット酸二無水物 0.05 モル% およびシクロヘキサントトラカルボン酸二無水物 0.05 モル% を加え、20℃で 7 時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスをを用いて実施の形態 2 と同様にして約 40 nm のポリアミドイミド膜を形成した。さらに、実施の形態 1 と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図 6 に示す。

【0026】つぎに、上記の配向膜ワニスをを用いてカラーフィルター付きの透明電極基板上に実施の形態 2 と同様にして約 40 nm のポリアミドイミド膜を形成した。さらに、上記基板のラビング方向は互いにほぼ平行で、かつ印加電界方向との角度を 85 度とした。基板間のギャップは球形のポリマビーズを基板間に分散して挟持し、4.5 μm とした。なお、上記基板の一方には信号電極と走査電極を形成し、基板に平行に電界が印加できるよう構成した。両基板上の電極には、いずれも従来のアクティブ・マトリックス型液晶表示素子と同様の手法で形成した幅 16 μm のクロム電極を用いたが、アルミニウム、銅、等の電気抵抗の低い金属であれば特に制限はない。構成した液晶セルに、フッ素系、ジフッ素系またはトリフッ素系の混合液晶組成物を封入して平行電界型のアクティブ・マトリックス液晶表示素子を作製し、エージング処理後、画面上にウィンドのパターンを表示しても輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0027】

【実施の形態 6】 3,3'-ジメチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン 0.08 モル% および 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.02 モル% を N-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ピロメリット酸二無水物 0.05

モル% およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 0.05 モル% を加え、0℃で 3 時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。反応ワニスをを用いて実施の形態 1 と同様にして液晶配向膜用組成物の調合を行なった。その後、ITO 透明電極付きガラス基板上にスピンナー塗布後、150℃で仮焼成、230℃で 1 時間加熱硬化を行ない、約 45 nm のポリイミド膜を形成した。さらに、実施の形態 1 と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図 6 に示す。

【0028】つぎに、上記の配向膜ワニスをカラーフィルター付きの透明電極基板上に印刷塗布後、150℃で仮焼成、230℃で 1 時間加熱硬化を行ない、約 40 nm のポリイミド膜を形成した。以下実施の形態 5 と同様にして輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0029】

【実施の形態 7】 3,3',5,5'-テトラメチル-2,2'-ジアミノジフェニルエタン 0.08 モル% および 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.02 モル% を N-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ブタンテトラカルボン酸二無水物 0.05 モル% および 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 0.05 モル% を加え、5℃で 7 時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスをを用いて実施の形態 1 と同様にして約 60 nm のポリアミドイミド膜を形成した。さらに、実施の形態 1 と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図 6 に示す。

【0030】つぎに、上記の配向膜ワニスをを用いてカラーフィルター付きの透明電極基板上に実施の形態 1 と同様にして約 60 nm のポリイミド膜を形成した。さらに、上記基板に挟持する液晶分子のツイスト角を 230 度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷を行なってギャップ 6 μm の素子に実施の形態 1 の液晶を封入してスーパーツイスト液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび残像むらが低減された液晶表示素子を得た。

【0031】

【比較例 1】 p-フェニレンジアミン 0.05 モル% およびビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン 0.05 モル% を N-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ピロメリット酸二無水物 0.05 モル% およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 0.05 モル% を加え、5℃で 7 時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスをを用いて実施の形態 1 と同様にして約 60 nm のポリアミドイミド膜を形成した。さらに、実施の形態 1 と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図 6 に示す。

【0032】つぎに、上記の配向膜ワニスをを用いてカラーフィルター付きの透明電極基板上に実施の形態 1 と同

様にして約 60 nm のポリイミド膜を形成した。さらに、上記基板に挟持する液晶分子のツイスト角を 240 度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷を行なってギャップ 6  $\mu$  m の素子に実施の形態 1 の液晶を封入してスーパーツイスト液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび画像残りの残像むらが発生する液晶表示素子を得た。

#### 【 0 0 3 3 】

【比較例 2】4,4'-ジアミノジフェニルメタン 0.05 モル% および 2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン 0.05 モル% を N-メチル-2-ピロリドンに溶解後、ピロメリット酸二無水物 0.05 モル% およびシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物 0.05 モル% を加え、0℃で 3 時間反応させ、淡黄色の粘稠なワニスを得た。そのワニスを用いて実施の形態 2 と同様にして約 60 nm のポリアミク酸イミド膜を形成した。さらに、実施の形態 1 と同じ条件で液晶セルの諸特性を測定し、それらの結果を図 6 に示す。

【 0 0 3 4 】つぎに、上記の配向膜ワニスを用いて実施の形態 2 と同様にして約 60 nm のポリアミク酸イミド膜を形成した。さらに、上記基板に挟持する液晶分子のツイスト角を 90 度にするために上下の基板をそれぞれの角度でラビングして、上記基板間にシール印刷を行なってギャップ 6.5  $\mu$  m の素子にフッ素系、ジフッ素系またはトリフッ素系の混合液晶組成物を封入してアクティブ・マトリックス液晶表示素子を作製した。その後、エージング処理して画面上にウィンドのパターンを表示した結果、輝度むらおよび画像残りの残像むらが発生する液晶表示素子を得た。

#### 【 0 0 3 5 】

【発明の効果】本発明の液晶配向膜用組成物を用いた液晶配向膜では、高プレチルト角、充電残留 DC と放電時間、閾値電圧の周波数依存性および電圧保持率の特性が

両立して向上する。このことから、特に輝度むらおよび画像残りの残像むらの発生が少ない高表示品質の液晶表示素子が達成される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】スーパーツイスト液晶表示素子の部分断面図である。

【図 2】アクティブ・マトリックス液晶表示素子の部分断面図である。

【図 3】残留直流電圧の測定系を示す図である。

10 【図 4】閾値電圧の周波数特性を示すグラフである。

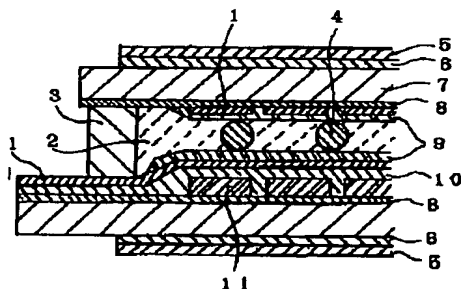
【図 5】電圧保持率の測定系を示す図および印加電圧波形図である。

【図 6】プレチルト角、残留直流電圧、周波数特性、電圧保持率を示す図である。

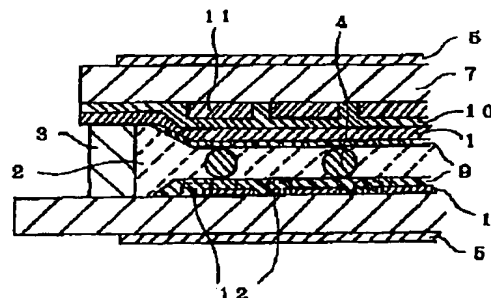
#### 【符号の説明】

- 1 透明電極
- 2 液晶
- 3 シール剤
- 4 スペース
- 5 偏光板
- 6 位相差板
- 7 ガラス基板
- 8 アルカリ防止膜
- 9 配向膜
- 10 保護膜
- 11 カラーフィルタ
- 12 アクティブ・マトリックス素子
- 13 恒温槽
- 14 ユニット素子
- 15 バックライト
- 16 パルスジェネレータ
- 17 直流電源
- 18 フォトダイオード
- 19 オシロスコープ
- 20 バッファアンプ

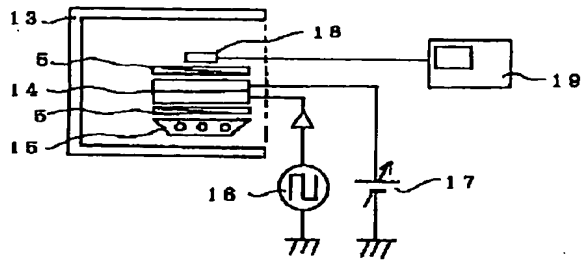
【図 1】



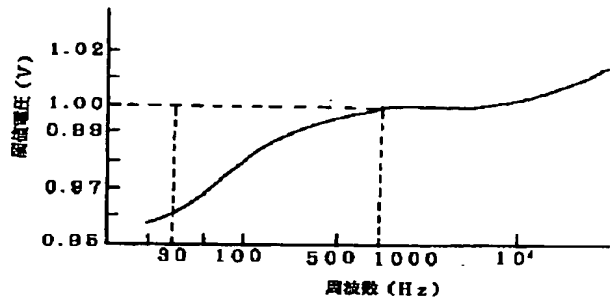
【図 2】



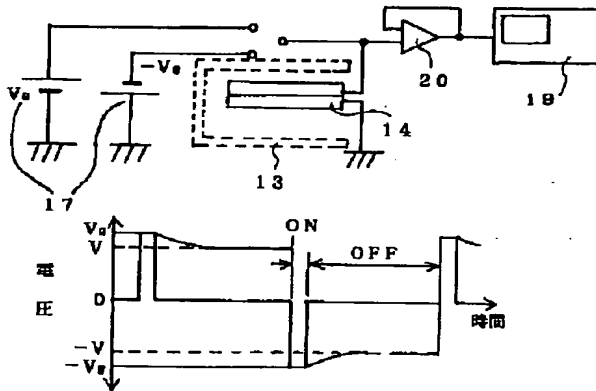
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

	アサルト角 (deg)	充電残留DC(mV) 放電時間(分)	閾値電圧の 周波数特性	電圧保持率 (%)
実施の 形態1	4.5	50mV 3分	0.9920	92
実施の 形態2	4.2	80mV 3分	0.9958	98
実施の 形態3	5.1	80mV 5分	0.9942	98
実施の 形態4	4.3	100mV 5分	0.9990	98
実施の 形態5	5.0	70mV 4分	0.9944	94
実施の 形態6	4.8	50mV 3分	0.9910	90
実施の 形態7	4.4	80mV 3分	0.9924	94
比較例1	4.0	200mV 25分	0.9720	80
比較例2	4.5	150mV 30分	0.9650	85

フロントページの続き

(72)発明者 舟橋 一行

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 荒谷 介和

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 近藤 克己

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(7)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-160048

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl. G02F 1/1337

(21)Application number : 07-321973

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.1995

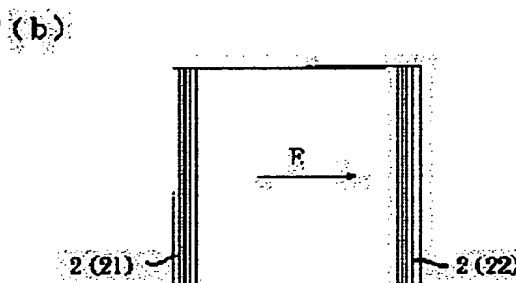
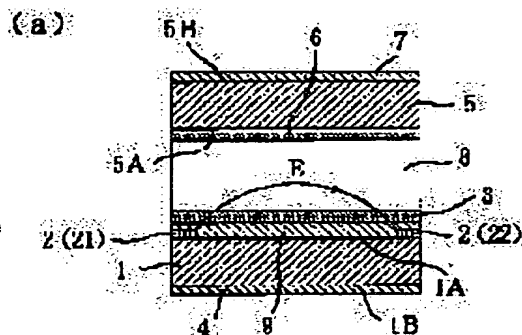
(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI  
YASUDA YOSHITOMO  
KAWAMURA SHIGEO  
MUTSUKA YASUAKI  
MATSUKI YASUO

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a display element of a transverse electric field control system which has the smaller dependency on visual field angles and with which the good display is assured within the wide visual field angles and after-images are hardly generated on a display screen after voltage release.

**SOLUTION:** A liquid crystal alignment layer 3 is formed on one surface 1A of an electrode substrate 1 provided with electrodes 2 for forming display pixels. A polarizing means 4 is formed on the other surface 1B of the electrode substrate 1. The liquid crystal oriented film 6 is formed on the one surface 5A of a counter substrate 5 arranged to face the electrode substrate 1. A polarizing means 7 is formed on the other surface 5b of the counter substrate 5. A liquid crystal layer 8 is held by the electrode substrate 1 and the counter substrate 5. The electrodes 2 are so constituted as to generate the electric fields nearly parallel with the one surface 1A of the electrode substrate 1 by the voltage impressed from outside. The element is so constituted that the pretilt angle of the liquid crystal molecules by the liquid crystal alignment layer 3 formed on the one surface 1A of the electrode substrate 1 attains  $\leq 1^\circ$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application convert d r gistration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 6 0 0 4 8

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 6 月 20 日

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337

識別記号

525

庁内整理番号

F I

G02F 1/1337

525

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 2 1 9 7 3

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 12 月 11 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 1 7 8

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号

(72) 発明者 西川 通則

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日

本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 保田 慶友

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日

本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 河村 繁生

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日

本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

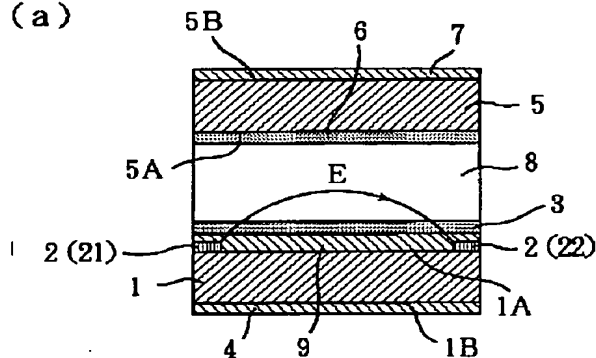
(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】

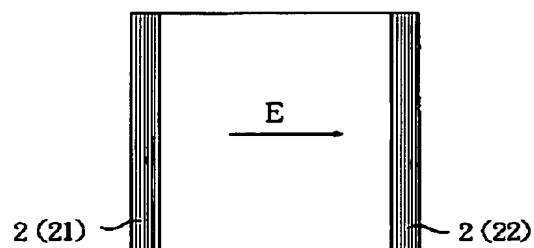
【課題】 視野角依存性が小さくて広い視野角範囲において良好な表示を確保することができ、電圧解除後における表示画面に残像を生じさせにくい横電界制御方式の液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 表示画素を形成する電極 2 が設けられた電極基板 1 の一面 1 A に液晶配向膜 3 が形成され、当該電極基板 1 の他面 1 B には偏光手段 4 が形成され、前記電極基板 1 と対向配置されている対向基板 5 の一面 5 A に液晶配向膜 6 が形成され、当該対向基板 5 の他面 5 B には偏光手段 7 が形成され、前記電極基板 1 と前記対向基板 5 とにより液晶層 8 が挟持され、前記電極 2 は、外部から印加される電圧により、電極基板 1 の一面 1 A に対しほぼ平行な電界を発生するよう構成され、前記電極基板 1 の一面 1 A に形成された液晶配向膜 3 による液晶分子のプレチルト角が  $1^{\circ}$  以下であることを特徴とする。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表示画素を形成する電極 (2) が設けられた電極基板 (1) の一面 (1A) に液晶配向膜 (3) が形成され、当該電極基板 (1) の他面 (1B) には偏光手段 (4) が形成され、

前記電極基板 (1) と対向配置されている対向基板 (5) の一面 (5A) に液晶配向膜 (6) が形成され、当該対向基板 (5) の他面 (5B) には偏光手段 (7) が形成され、

前記電極基板 (1) と前記対向基板 (5) とにより液晶層 (8) が挟持され、

前記電極 (2) は、外部から印加される電圧により、電極基板 (1) の一面 (1A) に対しほぼ平行な電界を発生するよう構成され、

前記電極基板 (1) の一面 (1A) に形成された液晶配向膜 (3) による液晶分子のプレチルト角が  $1^{\circ}$  以下であることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 2】 電極基板 (1) の一面 (1A) に形成された液晶配向膜 (3) が、脂肪族および／または脂環式テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸、当該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるイミド化重合体、脂肪族および／または脂環式テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体からなることを特徴とする請求項 1 記載の液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、液晶分子に印加される電界の方向が電極基板の一面に対しほぼ平行となる液晶表示素子であって、視野角依存性が小さく、残像が生じにくくてコントラストの高い優れた表示性能を有する液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶表示素子としては、透明電極が設けられている基板（電極基板）の一面にポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その 2 枚を対向配置して、その間隙内に正の誘電異方性を有するネマチック型液晶よりなる液晶層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、電極基板の基板面に対してほぼ垂直方向の電界を液晶分子に印加させて駆動する方式による液晶表示素子が知られている。

【0003】 また、最近において、液晶分子に印加する電界を発生させるための電極を一方の基板のみに設け、この基板（電極基板）の一面と、他方の基板（対向基板）の一面とに液晶配向膜を形成し、両者の基板を対向配置して、電極基板と対向基板との間隙内に液晶層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、電極基板の一面に対してほぼ平行方向の電界を液晶分子に印加させて駆動

する方式（以下「横電界制御方式」ともいう。）を採用した液晶表示素子が紹介されている（例えば「Asia Display '95」577 頁参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 横電界制御方式による液晶表示素子は、従来の液晶表示素子に比べて視野角依存性が小さいという利点を有している。しかしながら、この方式において良好な視野角特性を得るための種々の条件については現在のところ知見が少なく、良好な表示状態を確保することのできる視野角範囲は、未だ狭いものである。

【0005】 また、液晶表示素子における画像表示時（電圧印加時）に発生し、液晶配向膜に吸着されて保持されたイオン性電荷が、画像消去後（電圧解除後）においても液晶配向膜から脱着されず、電圧解除後における液晶配向膜に大きな電圧が残留し、この残留電圧がそのまま液晶層に印加されて、電圧解除後における表示画面に残像を生じさせる、という問題がある。表示画面に残像が生じる場合には、電圧の印加時と解除時における明暗の差が小さくなり、良好なコントラストが得られない。

【0006】 本発明の第 1 の目的は、視野角依存性が小さく、広い視野角範囲において良好な表示状態を確保することのできる横電界制御方式の液晶表示素子を提供することにある。本発明の第 2 の目的は、電圧解除後において、液晶配向膜に蓄積されたイオン性電荷を迅速に脱着させることができ、電圧解除後における表示画面に残像を生じさせにくく、コントラストの高い横電界制御方式の液晶表示素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の液晶表示素子は、表示画素を形成する電極 (2) が設けられた電極基板 (1) の一面 (1A) に液晶配向膜 (3) が形成され、当該電極基板 (1) の他面 (1B) には偏光手段 (4) が形成され、前記電極基板 (1) と対向配置されている対向基板 (5) の一面 (5A) に液晶配向膜 (6) が形成され、当該対向基板 (5) の他面 (5B) には偏光手段 (7) が形成され、前記電極基板 (1) と前記対向基板 (5) とにより液晶層 (8) が挟持され、前記電極 (2) は、外部から印加される電圧により、電極基板 (1) の一面 (1A) に対しほぼ平行な電界を発生するよう構成され、前記電極基板 (1) の一面 (1A) に形成された液晶配向膜 (3) による液晶分子のプレチルト角が  $1^{\circ}$  以下であることを特徴とする。

【0008】 本発明の液晶表示素子においては、電極基板 (1) の一面 (1A) に形成された液晶配向膜 (3) が、① 脂肪族および／または脂環式テトラカルボン酸二無水物（以下「特定テトラカルボン酸二無水物」ともいう。）とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸、② 当該ポリアミック酸を脱水閉環して得

られるイミド化重合体、㊸ 特定テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の重合体からなることが好ましい。

#### 【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】 以下、本発明の液晶表示素子について詳細に説明する。図 1 は、本発明の液晶表示素子の主要部の構成を示し、( a ) はセル側断面図、( b ) はセル正面図である。同図において、1 は電極基板、2 は電極基板 1 の一面 1 A 側に設けられて表示画素を形成する電極（共通電極 2 1、画素電極 2 2）、9 は窒化シリコン、架橋性樹脂などからなる絶縁膜、3 は絶縁膜 9 上に形成された液晶配向膜、4 は電極基板 1 の他面 1 B 側に設けられた偏光板、5 は電極基板 1 と対向配置されている対向基板、6 は対向基板 5 の一面 5 A に形成された液晶配向膜、7 は対向基板 5 の他面 5 B 側に設けられた偏光板、8 は、電極基板 1 と対向基板 5 とにより挟持されている液晶層である。

【 0 0 1 0 】ここに、電極基板 1 および対向基板 5 としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックからなる透明基板を用いることができる。

【 0 0 1 1 】表示画素を形成する電極 2 は、外部から印加される電圧により、電極基板 1 の一面 1 A に対しほぼ平行な電界 E を発生するように構成されている。なお、横電界制御方式における電極 2 は透明性を有する必要はなく、クロム電極などの金属電極を使用することもできる。

【 0 0 1 2 】電極基板 1 における液晶配向膜 3 および対向基板 5 における液晶配向膜 6 は、液晶層 8 を構成する液晶分子を配向させる機能を有する膜である。液晶配向膜 3 は、絶縁膜 9 上に液晶配向剤を塗布して樹脂膜を形成し、当該樹脂膜の表面にラビング、紫外線照射などによる配向処理を行うことにより形成することができる。また、液晶配向膜 6 は、対向基板 5 の一面 5 A に液晶配向剤を塗布して樹脂膜を形成し、当該樹脂膜の表面に配向処理を行うことにより形成することができる。なお、液晶配向膜は、上記の方法以外に、一軸延伸法、ラングミュア・プロジェクト法などで樹脂膜を得ることにより、形成することもできる。

【 0 0 1 3 】電極基板 1 の他面 1 B 側に設けられた偏光板 4 および対向基板 5 の他面 5 B 側に設けられた偏光板 7 としては、例えば、ポリビニルアルコールを延伸配向させながらヨウ素を吸収させて形成される偏光板（以下「H 膜」という）、酢酸セルロース保護膜により H 膜を挟んで形成される偏光板などを挙げることができる。偏光板 4 は、その偏光方向が電極基板 1 の一面 1 A に形成された液晶配向膜 3 の配向処理方向と一致または直交す

るように貼り合わせられ、偏光板 7 は、その偏光方向が対向基板 5 の一面 5 A に形成された液晶配向膜 6 の配向処理方向と一致または直交するように貼り合わせられている。

【 0 0 1 4 】この液晶表示素子においては、液晶配向膜 3 におけるラビング方向と液晶配向膜 6 における配向処理方向が直交または逆平行となるように、電極基板 1 と対向基板 5 とが対向配置され、電極基板 1 と対向基板 5 とにより液晶層 8 が挟持されている。

【 0 0 1 5 】液晶層 8 を構成する液晶としては、ネマティック型液晶およびスメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などを用いることができる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック型液晶や商品名「C-15」「CB-15」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【 0 0 1 6 】上記のような構成の液晶表示素子は、例えば下記の方法によって製造することができる。

【 0 0 1 7 】( 1 ) 一定の間隔でバターンニングされた駆動用の電極 2 が設けられた電極基板 1 の一面 1 A に窒化シリコンなどからなる絶縁膜 9 を形成する。次いで、形成された絶縁膜 9 上に、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などの方法によって液晶配向剤を塗布し、塗布面を加熱することにより樹脂膜を形成する。ここで、加熱温度は 8 0 ~ 2 5 0 ℃ とされ、好ましくは 1 2 0 ~ 2 0 0 ℃ とされる。形成される樹脂膜の膜厚は、通常 0 . 0 0 1 ~ 1 μ m であり、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 μ m である。

【 0 0 1 8 】絶縁膜 9 上に形成された樹脂膜面を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行う。これにより、液晶分子の配向能が樹脂膜に付与されて液晶配向膜 3 となる。なお、ラビング処理時に発生する微粉体（異物）を除去して表面を清浄な状態とするために、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールなどによって洗浄することが好ましい。

【 0 0 1 9 】( 2 ) 上記 ( 1 ) と同様にして、対向基板 5 の一面 5 A に液晶配向剤を塗布し、塗布面を加熱乾燥して樹脂膜を形成し、樹脂膜面のラビング処理を行うことにより、対向基板 5 の一面 5 A に液晶配向膜 6 を形成する。

【 0 0 2 0 】 ( 3 ) 電極基板 1 と対向基板 5 とを、液晶配向膜 3 と液晶配向膜 6 における配向処理方向、すなわちラビング方向が直交または逆平行となるよう間隙 (セルギャップ) を介して対向させ、2 枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板の内表面 (一面 1 A、一面 5 A) およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を注入充填し、注入孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面 (他面 1 B、他面 5 B) に、偏光方向がそれぞれの基板 (電極基板 1、対向基板 5) の液晶配向膜 (液晶配向膜 3、液晶配向膜 6) のラビング方向と一致または直交するように偏光板 (偏光板 4、偏光板 7) を貼り合わせることで液晶表示素子が得られる。ここに、シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂などを用いることができる。

【 0 0 2 1 】 本発明の液晶表示素子は、横電界制御方式による液晶表示素子であって、電極基板の一面に形成された液晶配向膜 (図 1 における液晶配向膜 3) による液晶分子のプレチルト角が  $1^{\circ}$  以下である点に特徴を有するものである。液晶分子のプレチルト角が  $1^{\circ}$  以下とすることにより、視野角依存性が小さくて広い視野角範囲 (例えば  $\pm 65^{\circ}$  以上) において良好な表示状態を確保することができる。また、かかる観点から、対向基板の一面に形成された液晶配向膜 (図 1 における液晶配向膜 6) による液晶分子のプレチルト角も  $1^{\circ}$  以下であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】 液晶分子のプレチルト角を制御しやすい液晶配向膜を構成する樹脂として、① 特定テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られるポリアミック酸 (以下「ポリアミック酸 A」ともいう)、② ポリアミック酸 A を脱水閉環して得られるイミド化重合体 (以下「イミド化重合体 B」ともいう)、③ 特定テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリイミド (以下「ポリイミド C」ともいう) から選ばれた少なくとも 1 種の重合体からなることが好ましい。特定テトラカルボン酸二無水物を用いることにより、残像が生じにくい液晶表示素子を得ることができる。

【 0 0 2 3 】 <ポリアミック酸 A> 液晶配向膜を構成する樹脂として好適に使用することのできるポリアミック酸 A は、特定テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させることにより得られる。

【 0 0 2 4 】 ポリアミック酸 A の合成に用いられる特定テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタ

ンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物; 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンなどのベンゼン環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物などを挙げるができる。これらの特定テトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 5 】 これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンおよび 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5-

7

(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-  
ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンは、これ  
らを含用してなる液晶配向剤が、保存安定性に優れたも  
のとなることから特に好ましい。

【0026】ポリアミック酸Aの合成に用いられるジ  
アミン化合物としては、例えば1, 2-フェニレンジアミ  
ン、3-メチル-1, 2-フェニレンジアミン、4-メ  
チル-1, 2-フェニレンジアミン、4, 5-ジメチル  
-1, 2-フェニレンジアミン、3-エチル-1, 2-  
フェニレンジアミン、3-メチル-1, 2-フェニレン  
ジアミン、4-エチル-1, 2-フェニレンジアミン、  
4, 5-ジエチル-1, 2-フェニレンジアミン、3-  
メトキシ-1, 2-フェニレンジアミン、4-メトキシ  
-1, 2-フェニレンジアミン、4, 5-ジメトキシ  
-1, 2-フェニレンジアミン、3-エトキシ-1, 2-  
フェニレンジアミン、4-エトキシ-1, 2-フェニレ  
ンジアミン、3-クロロ-1, 2-フェニレンジアミ  
ン、4-クロロ-1, 2-フェニレンジアミン、3-フ  
ルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-フルオロ  
-1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジ  
アミン、2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-  
メチル-1, 3-フェニレンジアミン、5-メチル  
-1, 3-フェニレンジアミン、2-エチル-1, 3-フ  
ェニレンジアミン、4-エチル-1, 3-フェニレン  
ジアミン、5-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、2  
-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-メトキ  
シ-1, 3-フェニレンジアミン、5-メトキシ-1,  
3-フェニレンジアミン、4-エトキシ-1, 3-フェ  
ニレンジアミン、5-エトキシ-1, 3-フェニレン  
ジアミン、4-クロロ-1, 3-フェニレンジアミン、5  
-クロロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-フルオロ  
-1, 3-フェニレンジアミン、5-フルオロ-1, 3  
-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、  
2-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジ  
メチル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチ  
ル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル  
-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジエチル-1,  
4-フェニレンジアミン、2, 5-ジエチル-1, 4-  
フェニレンジアミン、2, 6-エチル-1, 4-フェ  
ニレンジアミン、2-メトキシ-1, 4-フェニレンジ  
アミン、2-エトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2  
-クロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 3-ジク  
ロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロ  
ロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 6-ジクロロ  
-1, 4-フェニレンジアミン、2-フルオロ-1, 4-  
フェニレンジアミン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フ  
ェニレンジアミン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェ  
ニレンジアミン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェ  
ニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'  
-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2,

8

2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビ  
フェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ  
-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキ  
シ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミ  
ノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニ  
ル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-  
ジアミノジフェニルエーテル、9, 9-ビス(4-アミ  
ノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレン  
イソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フ  
ェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2-ビ  
ス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパ  
ン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-  
ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフ  
ェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンズアニリ  
ド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'  
-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾ  
フェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2  
-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキ  
サフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニ  
ル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4  
-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビ  
ス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス  
(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3  
-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-ア  
ミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、4, 4'  
-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2'-  
ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェ  
ノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'  
-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェ  
ノキシ]-オクタフルオロビフェニル、2, 7-ジアミ  
ノフルオレン、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニ  
ル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ  
-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチ  
ルインダンなどを挙げることができる。これらのジア  
ミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用い  
ることができる。

【0027】これらのうち、1, 4-フェニレンジア  
ミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-  
ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス[4-(4  
-アミノフェニキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-  
(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリンお  
よび9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンが  
特に好ましい。

【0028】ポリアミック酸Aの合成反応に供される特  
定テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割  
合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対し  
て、特定テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.  
2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは  
0.3~1.2当量となる割合である。

【0029】ポリアミック酸Aの合成反応は、有機溶媒

中において、通常 0 ~ 1 5 0 °C、好ましくは 0 ~ 1 0 0 °C の温度条件下で 1 ~ 4 8 時間行われる。なお、反応条件により、ポリアミック酸 A の一部がイミド化されたものとなる場合があるが、本発明を構成する液晶配向膜を形成する樹脂として使用することに何ら問題はない。この反応に用いられる有機溶媒としては、反応生成物であるポリアミック酸 A を溶解し得るものであれば特に制限はなく、例えば N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。また、有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して 0. 1 ~ 3 0 重量% になるような量であることが好ましい。

【0030】なお、この有機溶媒には、ポリアミック酸 A の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類を、生成するポリアミック酸 A が析出しない程度の割合で併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコール-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコール-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール-i-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコール-n-ヘキシルエーテルアセテート、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げるができる。これらは単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【0031】＜イミド化重合体 B＞液晶配向膜を構成する樹脂として好適に使用することのできるイミド化重合体 B は、下記方法 (1) または方法 (2) により調製することができる。このイミド化重合体 B は、通常ポリイミドまたはポリイソイミドである。

【0032】方法 (1)：上記のポリアミック酸 A を加熱する。この方法における反応温度は、通常 6 0 ~ 2 5 0 °C とされ、好ましくは 1 0 0 ~ 1 7 0 °C とされる。反応温度が 6 0 °C 未満ではイミド化反応が十分に進行せず、反応温度が 2 5 0 °C を超えると得られるポリイミドの分子量が低下することがある。

【0033】方法 (2)：ポリアミック酸 A を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水開環触媒を添加し必要に応じて加熱することにより、脱水閉環（イミド化反応）させる。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸 A の繰り返し単位 1 モルに対して 1. 5 ~ 2 0 モルとするのが好ましい。また、脱水開環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの第 3 級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水開環触媒の使用量は、使用する脱水剤 1 モルに対して 0. 5 ~ 1 0 モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸 A の合成に用いられるものとして例示した有機溶媒を挙げることができる。脱水閉環反応の反応温度は、通常 0 ~ 1 8 0 °C、好ましくは 6 0 ~ 1 5 0 °C とされる。なお、上記イミド化反応の反応条件をコントロールすることによって、イミド化率を任意に調整することができる。

【0034】＜ポリイミド C＞液晶配向膜を構成する樹脂として好適に使用することのできるポリイミド C は、上記イミド化重合体 B のポリイミドと実質的に同一の化学構造を有するものであり、特定テトラカルボン酸二無水物とジイソシアネート化合物とを混合し、必要に応じて加熱して縮合させることにより調製することができる。

【0035】ポリイミド C の合成に用いられるジイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソ

シアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、1, 2-ジフェニルエタン-p, p'-ジイソシアネート、2, 2-ジフェニルプロパン-p, p'-ジイソシアネート、2, 2-ジフェニル-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-p, p'-ジイソシアネート、2, 2-ジフェニルブタン-p, p'-ジイソシアネート、ジフェニルジクロロメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルフルオロメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート、N-フェニル安息香酸アミド-4, 4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物を挙げることができ、これらは、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。なお、この反応には特に触媒は必要とされず、反応温度は、通常50～200℃、好ましくは100～160℃である。

【0036】液晶配向膜を構成するポリアミック酸A、イミド化重合体BおよびポリイミドCは、末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型のポリアミック酸およびポリイミドは、その分子量が好適な範囲に調節され、末端修飾型の重合体を含有させることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型の重合体は、ポリアミック酸またはポリイミドを合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成することができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニック酸無水物、n-ドデシルサクシニック酸無水物、n-テトラデシルサクシニック酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニック酸無水物、n-オクタデシルサクシニック酸無水物などを挙げることができ、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げることができ、モノイソシアネート化合物としては、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

【0037】液晶配向膜を構成するポリアミック酸A、イミド化重合体BおよびポリイミドCは、その対数粘度(η<sub>l</sub>n)の値が通常0.05～10dl/gであるこ

とが好ましく、さらに好ましくは0.05～5dl/gとされる。なお、この明細書における対数粘度(η<sub>l</sub>n)の値は、N-メチル-2-ピロリドンを用いて、濃度が0.5g/100ミリリットルである溶液について30℃で粘度の測定を行い、下記数式によって求められるものである。

【0038】

【数1】

$$\eta_{ln} = \frac{\ell n (\text{溶液流下時間} / \text{溶媒流下時間})}{(\text{ポリマーの重量濃度})}$$

【0039】＜液晶配向剤＞電極基板および対向基板における液晶配向膜は、それぞれの基板の一面に液晶配向剤を塗布し、塗布面を加熱乾燥して樹脂膜を形成し、樹脂膜表面のラビング処理を行うことにより形成することができる。かかる液晶配向剤は、以上詳述したポリアミック酸A、イミド化重合体BおよびポリイミドCから選ばれる少なくとも1種の重合体を有機溶媒に溶解させることにより調製することができる。

20 【0040】上記重合体を溶解させる有機溶媒としては、これらを溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリアミック酸Aの合成反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸Aの合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

30 【0041】液晶配向剤における重合体濃度は、通常0.1～20重量%とされ、好ましくは0.5～10重量%である。重合体濃度が0.1重量%未満である場合には、塗膜(樹脂膜)の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることができず、重合体濃度が20重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得ることができず、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

40 【0042】また、液晶配向剤には、形成される液晶配向膜の基板に対する密着性をさらに向上させることを目的として官能性シラン含有化合物が含有されていてもよい。かかる官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-

トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において

$$\text{コントラスト} = \frac{\text{電圧無印加時の液晶表示素子の透過率}}{10\text{V印加時の液晶表示素子の透過率}}$$

【0048】〔残留電圧の測定〕液晶表示素子に10Vの直流電圧を1時間印加した後、電圧の印加を解除し、液晶セルに残留する電圧を測定した。この残留電圧が大きいほど表示画面に残像が生じやすい。

【0049】〔合成例1〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物44. 83g(0. 20モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン39. 65g(0. 20モル)とをN-メチル-2-ピロリドン565gに溶解させ、この溶液を60℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のメチルアルコールに注いで、反応生成物を沈殿させた。その後、沈殿物を分離してメチルアルコールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させることにより、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 47dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-1)」とする。〕79. 2gを得た。

【0050】〔合成例2〕合成例1で得られたポリアミック酸(A-1)40. 0gをN-メチル-2-ピロリドン800gに溶解させ、ピリジン35. 2gと無水酢酸27. 6gとを添加して110℃で4時間イミド化反応させた。次いで、合成例1と同様にして、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 49dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-1)」とする。〕38. 6gを得た。

【0051】〔合成例3〕4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて1, 4-フェニレンジアミン21. 63g(0. 20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 49dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-2)」とする。〕62. 4gを得た。次いで、ポリアミ

作製された液晶表示素子についての評価項目および評価方法を以下に示す。

【0044】〔液晶配向性〕液晶表示素子に電圧を印加・解除したときの液晶セル中における異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判定した。

【0045】〔液晶分子のプレチルト角〕「T. J. Schiffer, et al., J. Appl. Phys., vol. 19, 2013 (1980)」に記載の方法に準拠して測定した。

【0046】〔視野角依存性〕表示画面において反転画像が生じず、下記数式によって求められるコントラストの値が10以上である視野角範囲を、上下方向および左右方向のそれぞれについて測定した。

【0047】

【数2】

電圧無印加時の液晶表示素子の透過率

10V印加時の液晶表示素子の透過率

ック酸(A-1)に代えてポリアミック酸(A-2)40. 0gを使用したこと以外は合成例2と同様にして、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 53dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-2)」とする。〕38. 5gを得た。

【0052】〔合成例4〕4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン68. 90g(0. 20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 15dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-3)」とする。〕106. 9gを得た。次いで、ポリアミック酸(A-1)に代えてポリアミック酸(A-3)40. 0gを使用したこと以外は合成例2と同様にして、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 23dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-3)」とする。〕37. 5gを得た。

【0053】〔合成例5〕4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代えて9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン69. 69g(0. 20モル)を使用したこと以外は合成例1と同様にして対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 17dl/gであるポリアミック酸〔これを「ポリアミック酸(A-4)」とする。〕107. 6gを得た。次いで、ポリアミック酸(A-1)に代えてポリアミック酸(A-4)40. 0gを使用したこと以外は合成例2と同様にして、対数粘度( $\eta_{ln}$ )が1. 28dl/gであるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体(B-4)」とする。〕37. 6gを得た。

【0054】〔合成例6〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えてブタンテトラカルボン酸二無水物39. 62g(0. 20モル)を使用し

たこと以外は合成例 1 と同様にして対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 0.81 dl/g であるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸 (A-5)」とする。〕72.9 g を得た。次いで、ポリアミク酸 (A-1) に代えてポリアミク酸 (A-5) 40.0 g を使用したこと以外は合成例 2 と同様にして、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 0.95 dl/g であるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体 (B-5)」とする。〕36.6 g を得た。

【0055】〔合成例 7〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えて 1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 44.82 g (0.20 モル) を使用したこと以外は合成例 1 と同様にして対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 0.85 dl/g であるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸 (A-6)」とする。〕8.03 g を得た。

【0056】〔合成例 8〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えて 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト〔1, 2-c〕フラン-1, 3-ジオン 60.05 g (0.20 モル) を使用したこと以外は合成例 1 と同様にして対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 0.96 dl/g であるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸 (A-7)」とする。〕90.7 g を得た。次いで、ポリアミク酸 (A-1) に代えてポリアミク酸 (A-7) 40.0 g を使用したこと以外は合成例 2 と同様にして、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 1.12 dl/g であるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体 (B-7)」とする。〕36.1 g を得た。

【0057】〔合成例 9〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えて 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト〔1, 2-c〕フラン-1, 3-ジオン 62.85 g (0.20 モル) を使用したこと以外は合成例 1 と同様にして対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 0.88 dl/g であるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸 (A-8)」とする。〕91.4 g を得た。次いで、ポリアミク酸 (A-1) に代えてポリアミク酸 (A-8) 40.0 g を使用したこと以外は合成例 2 と同様にして、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 1.02 dl/g であるイミド化重合体〔これを「イミド化重合体 (B-8)」とする。〕36.0 g を得た。

【0058】〔合成例 10〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 64.45 g (0.20 モル) を使用したこと以外は合成例 1 と同様にして対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 1.73 dl/g であるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸 (A-9)」とする。〕101.2 g を得た。

【0059】〔合成例 11〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 44.83 g (0.20 モル) とジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 50.05 g (0.20 モル) とを N-メチル-2-ピロリドン 565 g に溶解させ、この溶液を 170℃ で 3 時間反応させた。次いで、合成例 1 と同様にして、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 0.98 dl/g であるポリイミド〔これを「ポリイミド (C-1)」とする。〕70.6 g を得た。

【0060】〔比較合成例 1〕2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物に代えてピロメリット酸二無水物 43.62 g (0.20 モル) を使用したこと以外は合成例 1 と同様にして対数粘度 ( $\eta_{ln}$ ) が 1.75 dl/g であるポリアミク酸〔これを「ポリアミク酸 (a-1)」とする。〕81.2 g を得た。

#### 【0061】＜実施例 1＞

(1) 液晶配向剤の調製：合成例 1 で得られたポリアミク酸 (A-1) 5.0 g を、N-メチル-2-ピロリドン 90 重量%と 3-エトキシプロピオン酸エチル 10 重量%とからなる混合溶媒に溶解させて、固形分濃度 4 重量%の溶液を得、この溶液を孔径 1  $\mu$ m のフィルターで濾過することにより液晶配向剤を調製した。

#### 【0062】(2) 液晶表示素子の作製：

① 40  $\mu$ m の間隔でパターニングされたクロム電極が設けられているホウケイ酸ガラスよりなる基板（電極基板）の一面に、スパッタリングによって窒化シリコンからなる厚さ 1500 Å の絶縁膜を積層形成した。

【0063】② 絶縁膜が積層形成された前記電極基板の一面に、上記のようにして調製された液晶配向剤を塗布用印刷機を用いて塗布し、180℃で 1 時間乾燥することにより乾燥膜厚 0.05  $\mu$ m の樹脂膜を形成した。次いで、形成された樹脂膜の表面を、レーヨン製の布を巻き付けたロールを備えたラビングマシンを用いてラビング処理を施すことにより液晶配向膜を形成した。ここに、ラビング処理は、ロールの回転数 500 rpm、ステージの移動速度 1 cm/秒とした。なお、ラビング処理を施した後、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールにより洗浄した。

【0064】③ ホウケイ酸ガラスよりなる基板（対向基板）の一面に、上記②と同様にして、液晶配向剤の塗布および塗膜の乾燥を行って樹脂膜を得、当該樹脂膜の表面にラビング処理を施すことにより液晶配向膜を形成した。

【0065】④ 上記のようにして液晶配向膜が形成された電極基板および対向基板のそれぞれの外縁部に、直径 2  $\mu$ m の酸化アルミニウム球を含有するエポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布した後、それぞれの基板の液晶配向膜が相対し、しかも、それぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向が直交するように、電極

基板と対向基板とを間隙を介して対向配置し、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。

【 0 0 6 6 】 ⑤ 基板の内表面（それぞれの基板の一面）およびシール剤により区画されたセルギャップ内に、ネマティック型液晶「MLC-2012」（メルク社製）を注入充填し、次いで、注入孔をエポキシ系接着剤で封止して液晶セルを構成した。その後、液晶セルの外表面（それぞれの基板の他面）に、偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致するように偏光板を貼り合わせることで、液晶分子のプレチルト角が  $0.8^\circ$  である液晶表示素子を作製した。

【 0 0 6 7 】 本実施例により作製された液晶表示素子は、電圧を印加・解除したときに液晶セル中に異常ドメインが認められず、良好な液晶配向性を有するものであった。また、良好な表示を維持できる視野角範囲は、左右方向で  $\pm 70^\circ$ 、上下方向で  $\pm 70^\circ$  であり、この液晶表示素子は、視野角依存性が小さくて広い範囲にわたり良好な表示状態を確保することのできるものであった。さらに、残留電圧が  $0.12\text{V}$  と小さく、表示画面に残像が生じにくいものであった。評価結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】 〔実施例 2 ～ 11〕 下記表 1 に示す処方に従って、ポリアミク酸（A-1）に代えて合成例 2 ～

11 で得られたポリアミク酸 A、イミド化重合体 B またはポリイミド C を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤を調製し、調製された液晶配向剤の各々を用いて電極基板および対向基板上に液晶配向膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示素子を作製した。このようにして作製された本発明の液晶表示素子について、液晶分子のプレチルト角の測定、液晶配向性の評価、視野角範囲の測定（視野角依存性の評価）および残留電圧の測定（残像の生じやすさの評価）を行った。評価結果を下記表 1 に併せて示す。

【 0 0 6 9 】 〔比較例 1〕 ポリアミク酸（A-1）に代えて比較合成例 1 で得られたポリアミク酸（a-1）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶配向剤を調製し、当該液晶配向剤を用いて電極基板および対向基板上に液晶配向膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製した。このようにして作製された液晶表示素子について、液晶分子のプレチルト角の測定、液晶配向性の評価、視野角範囲の測定（視野角依存性の評価）および残留電圧の測定（残像の生じやすさの評価）を行った。評価結果を下記表 1 に併せて示す。

【 0 0 7 0 】

〔表 1〕

		液晶配向剤の調製に使用したポリアミク酸またはポリイミド	液晶分子のプレチルト角	液晶配向性	視野角範囲 ( $^\circ$ )		残留電圧 (V)
					左右	上下	
実施例	1	ポリアミク酸 (A-1)	$0.8^\circ$	良好	$\pm 70$	$\pm 70$	0.12
	2	イミド化重合体 (B-1)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 68$	$\pm 68$	0.13
	3	イミド化重合体 (B-2)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 68$	$\pm 67$	0.11
	4	イミド化重合体 (B-3)	$0.4^\circ$	良好	$\pm 73$	$\pm 72$	0.19
	5	イミド化重合体 (B-4)	$0.2^\circ$	良好	$\pm 73$	$\pm 79$	0.18
	6	イミド化重合体 (B-5)	$0.7^\circ$	良好	$\pm 70$	$\pm 70$	0.18
	7	ポリアミク酸 (A-6)	$0.8^\circ$	良好	$\pm 70$	$\pm 70$	0.14
	8	イミド化重合体 (B-7)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 69$	$\pm 70$	0.19
	9	イミド化重合体 (B-8)	$0.7^\circ$	良好	$\pm 71$	$\pm 71$	0.13
	10	ポリアミク酸 (A-9)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 68$	$\pm 68$	1.05
	11	ポリイミド (C-1)	$0.9^\circ$	良好	$\pm 67$	$\pm 67$	0.25
比較例 1		ポリアミク酸 (a-1)	1.5	良好	$\pm 65$	$\pm 53$	1.12

【 0 0 7 1 】

【 発明の効果 】 本発明の液晶表示素子は、横電界制御方式でありながら、視野角依存性が小さく、広い視野角範囲にわたって良好な表示状態を確保することができ、しかも、電圧の印加を解除した後における残留電圧が小さいために表示画面に残像が生じにくく、コントラストの高い優れた表示性能を有するものである。

【 0 0 7 2 】 なお、本発明の液晶表示素子を構成する液晶配向膜に対して、例えば特開平 6 - 2 2 2 3 6 6 号公報や特開平 6 - 2 8 1 9 3 7 号公報に示されているよう

な紫外線を照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、特開平 5 - 1 0 7 5 4 4 号公報に示されているようなラビング処理を施した液晶配向膜の表面にレジスト膜を部分的に形成し、先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視野角依存性をさらに小さくすることが可能である。

【 0 0 7 3 】 本発明の液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用することができ、例えば卓上計算機、腕時計、

置時計、計数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、液晶テレビなどの液晶表示装置として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

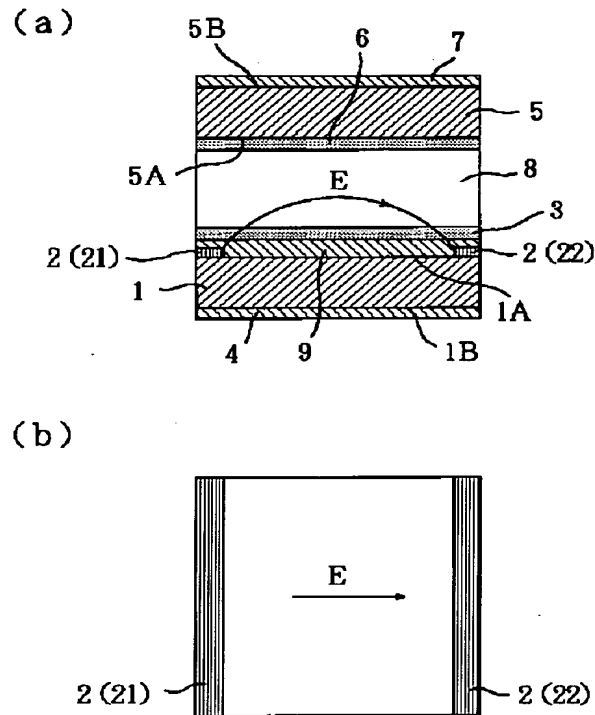
【図 1】本発明の液晶表示素子の主要部の構成を示すセル側断面図およびセル正面図である。

【符号の説明】

- 1 電極基板  
2 電極

- 2 1 共通電極  
2 2 画素電極  
3 液晶配向膜  
4 偏光板  
5 対向基板  
6 液晶配向膜  
8 液晶層  
9 絶縁膜

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 六鹿 泰顕

東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 日

本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 松木 安生

東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 日

本合成ゴム株式会社内